

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application

Yasuki FUJIWARA et al

Attn: Applications



Serial No.: To be assigned

Filed: February 2, 2001

For: PROCESS FOR PRODUCING SOLID CATALYST COMPONENT AND CATALYST FOR α -OLEFIN POLYMERIZATION, AND PROCESS FOR PRODUCING α -OLEFIN POLYMER

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-030292, filed February 8, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Date: Feb 2, 2001

By:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Thomas P. Pavelko".

Thomas P. Pavelko

Registration No. 21-689

NOTICE: I HEREBY REQUEST THE PTO TO EXTEND THE TIME FOR RESPONSE AS REQUIRED TO MAKE THE ATTACHED DOCUMENT TIMELY FILED. PLEASE CHARGE THE COST THEREOF TO DEPOSIT ACCOUNT 19-4375

STEVEN DAVIS MILLER & MOSHER, L.L.P.

TPP:mat
ATTORNEY DOCKET NO. TPP 31367

STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L Street, N.W., Suite 850
Washington, D.C. 20036
Tel: 202-408-5100 / Fax. 202-408-5200

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 2月 8日

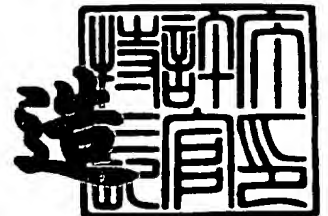
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-030292

出 願 人
Applicant (s): 住友化学工業株式会社

2000年12月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3105286

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151225

【提出日】 平成12年 2月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/64
C08F 10/06

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 藤原 靖己

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 佐藤 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

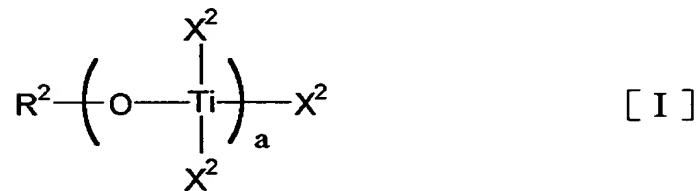
【書類名】 明細書

【発明の名称】 α -オレフィン重合用固体触媒成分、 α -オレフィン重合用触媒、および α -オレフィン重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

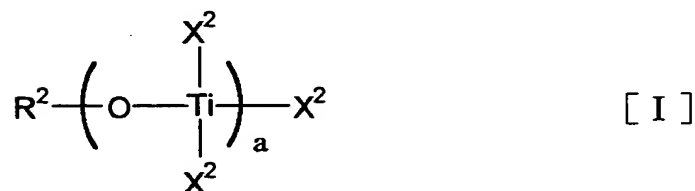
S i - O 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物 (e) と、第 1 4 族元素のハロゲン化合物 (a) と、電子供与性化合物 (b) および／または有機酸ハライド (c) と、T i - ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られることを特徴とする α -オレフィン重合用固体触媒成分。



(式中、a は 1 ~ 2 0 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【請求項 2】

S i - O 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) およびエステル化合物 (④) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物 (e) と、第 1 4 族元素のハロゲン化合物 (a) と、電子供与性化合物 (b) および／または有機酸ハライド (c) と、T i - ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られることを特徴とする α -オレフィン重合用固体触媒成分。



(式中、 a は 1～20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【請求項 3】

固体生成物 (e) と電子供与性化合物 (b) とを接触処理して得られた固体成分と、第 14 族元素のハロゲン化合物 (a) と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 4】

固体生成物 (e) と Ti-ハロゲン結合を有する化合物 (d) と有機酸ハライド (c) とを接触処理して得られた固体成分と、第 14 族元素のハロゲン化合物 (a) と、電子供与性化合物 (b) と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 5】

第 14 族元素のハロゲン化合物 (a) が、一般式 $MR^1_{m-n}X^1_n$ (式中、 M は第 14 族原子を、 R^1 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を、 X^1 はハロゲン原子を、 m は M の原子価を表す。 n は $0 < n \leq m$ を満足する数を表す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 6】

M が、ケイ素原子である請求項 5 記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 7】

電子供与性化合物 (b) が、有機酸のエステル類またはエーテル類であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 8】

チタン化合物 (2) が、一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ (式中、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を、 X^3 はハロゲン原子を、 q は $0 < q \leq 4$ を満足する

数を表す。) で表されるチタン化合物であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 9】

一般式 [I] における a が、2 または 4 であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の α -オレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載の固体触媒成分 (A)、有機アルミニウム (B)、および電子供与性化合物 (C) を接触させてなることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。

【請求項 11】

電子供与性化合物 (C) が $R^3_r Si (OR^4)_{4-r}$ (式中、 R^3 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基または水素原子を表し、 R^4 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表し、 r は $0 \leq r < 4$ を満足する数を表す。全ての R^3 および全ての R^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表されるアルコキシケイ素化合物であることを特徴とする請求項 10 記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを単独重合または共重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 α -オレフィン重合用固体触媒成分、 α -オレフィン重合用触媒および α -オレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

プロピレン、ブテン-1 などの α -オレフィン重合体を製造する方法として、周期律表の第 4～第 6 族の遷移金属化合物を用いて調整した固体触媒成分と第 1、2、13 族の有機金属化合物とからなるいわゆるチーグラ-ナッタ触媒を使

用することはよく知られている。

【 0 0 0 3 】

α -オレフィン重合体を製造する際には通常、工業的に利用価値の高い立体規則性 α -オレフィン重合体の他に無定形重合体が副生する。この無定形重合体は、工業的に利用価値が少なく、 α -オレフィン重合体を射出成型品、フィルム、繊維、その他の加工品に加工して使用する際の機械的性質に大きく悪影響をおよぼす。また、無定形重合体の生成は原料モノマーの損失を招き、同時に無定形重合体の除去のための製造設備が必要となり工業的に見ても極めて大きな不利益を招く。従って、 α -オレフィン重合体を製造するための触媒はこのような無定形重合体の生成が全く無い、あるいは、あっても極めて僅かであることが望ましい。

【 0 0 0 4 】

ハロゲン化マグネシウムに4価のハロゲン化チタンを担持することにより得られる担持型固体触媒成分、助触媒の有機アルミニウム化合物、重合第三成分の有機ケイ素化合物を組み合わせることで用いることにより α -オレフィンの高立体規則性重合が実現できることが知られている（特開昭57-63310号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭61-78803号公報）。

【 0 0 0 5 】

また、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物をエステル化合物で処理したのち、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理することにより得られる、三価のチタン化合物含有固体触媒成分と、助触媒の有機アルミニウム化合物と、重合第三成分の電子供与性化合物との組み合わせにおいても α -オレフィンの高立体規則性重合が実現できることが知られている（特開平7-216017号公報）。

【 0 0 0 6 】

さらに、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物に、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、有機酸ハライド化合物の順で加えて処理した後、エーテル化

合物と四塩化チタンの混合物、もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理することにより得られる、三価のチタン化合物含有固体触媒成分と、助触媒の有機アルミニウム化合物と、重合第三成分の電子供与性化合物との組み合わせにおいても α -オレフィンの高立体規則性重合が実現できることが知られている（特開平10-212319号公報）。

【0007】

いずれの場合も、無抽出、無脱灰プロセスの実現が可能なレベルにはあるが、さらに一層の改良が望まれている。具体的には、 α -オレフィン重合体の高品質化のために、さらなる高立体規則性重合を実現することが望まれている。特に、射出成形分野のように重合体の高剛性化が望まれている用途においては、高立体規則性重合体であることが、直接高剛性の品質を生むので、さらなる高立体規則性重合能を有する触媒の出現が切実に望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

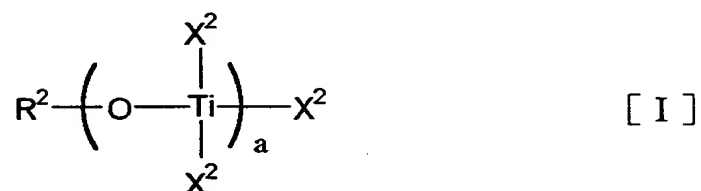
かかる現状において、本発明の解決すべき課題、即ち本発明の目的は、高い重合活性を維持したまま、無定形重合体の除去が不必要となる程充分高い立体規則性重合能を有する α -オレフィン重合用固体触媒成分および α -オレフィン重合用触媒を提供すること、ならびに高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(①)の存在下に、下記一般式[I]で表されるチタン化合物(②)を、有機マグネシウム化合物(③)で還元して得られる固体生成物(e)と、第14族元素のハロゲン化合物(a)と、電子供与性化合物(b)および/または有機酸ハライド(c)と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物(d)とを接触処理して得られる α -オレフィン重合用固体触媒成分、並びに、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(①)およびエステル化合物(④)の存在下に、下記一般式[I]で表されるチタン化合物(②)を、有機マグネシウム化合物(③)で還元して得られる固体生成物(e)と、

第 1 4 族元素のハロゲン化合物 (a) と、電子供与性化合物 (b) および／または有機酸ハライド (c) と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られる α -オレフィン重合用固体触媒成分にかかるものである。また本発明は、これらの固体触媒成分 (A)、有機アルミニウム (B)、および電子供与性化合物 (C) を用いてなる α -オレフィン重合用触媒、並びに、該 α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを単独重合または共重合する α -オレフィン重合体の製造方法にかかるものである。



(式中、a は 1 ~ 2 0 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

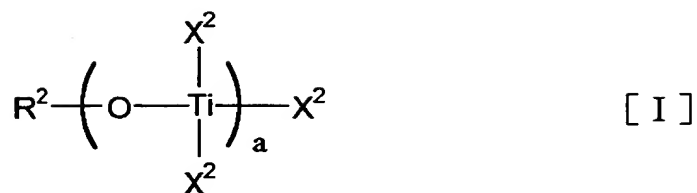
【 0 0 1 0 】

【本発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

(A) 固体触媒成分

本発明の固体触媒成分は、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物 (①) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物 (e) と、第 1 4 族元素のハロゲン化合物 (a) と、電子供与性化合物 (b) および／または有機酸ハライド (c) と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られる α -オレフィン重合用固体触媒成分、あるいは、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物 (①) およびエステル化合物 (④) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物 (e) と、第 1 4 族元素のハロゲン化合物 (a) と、電子供与性化合物 (b) および／または有機酸ハライド (c) と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物 (d) とを接触処理して得られる α -オレフィン重合用固体触媒成分である。



(式中、 a は 1 ～ 2 0 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【 0 0 1 1 】

(a) 第 1 4 族元素のハロゲン化合物

本発明において使用する第 1 4 族元素のハロゲン化合物としては、少なくとも 1 つの第 1 4 族元素－ハロゲン結合を有する化合物が挙げられるが、一般式 $\text{MR}^1_{m-n}\text{X}^1_n$ (式中、 M は第 1 4 族原子を、 R^1 は炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基を、 X^1 はハロゲン原子を、 m は M の原子価を表す。 n は $0 < n \leq m$ を満足する数を表す。) で表される化合物が好ましい。

M で表される第 1 4 族の原子としては、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb が挙げられるが、中でも Si または Sn が好ましく、 Si が特に好ましい。

【 0 0 1 2 】

m は M の原子価であり、例えば M が Si のとき $m = 4$ である。

n は $0 < n \leq m$ を満足する数を表し、 M が Si のとき n は好ましくは 3 または 4 であり、特に好ましくは 3 である。

【 0 0 1 3 】

X^1 で表されるハロゲン原子としては F 、 Cl 、 Br 、 I が挙げられるが、なかでも Cl が好ましい。

【 0 0 1 4 】

R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘ

キシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。好ましくはアルキル基またはアリール基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、フェニル基またはパラトリル基である。

【0015】

具体的にはクロロ化化合物として、テトラクロロメタン、トリクロロメタン、ジクロロメタン、モノクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ノルマルプロピルトリクロロシラン、ノルマルブチルシラン、フェニルトリクロロシラン、ベンジルトリクロロシラン、パラトリルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、モノクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、テトラクロロゲルマン、トリクロロゲルマン、メチルトリクロロゲルマン、エチルトリクロロゲルマン、フェニルトリクロロゲルマン、ジクロロゲルマン、ジメチルジクロロゲルマン、ジエチルジクロロゲルマン、ジフェニルジクロロゲルマン、モノクロロゲルマン、トリメチルクロロゲルマン、トリエチルクロロゲルマン、トリノルマルブチルクロロゲルマン、テトラクロロ錫、メチルトリクロロ錫、ノルマルブチルトリクロロ錫、ジメチルジクロロ錫、ジノルマルブチルジクロロ錫、ジイソブチルジクロロ錫、ジフェニルジクロロ錫、ジビニルジクロロ錫、メチルトリクロロ錫、フェニルトリクロロ錫、ジクロロ鉛、メチルクロロ鉛、フェニルクロロ鉛等が挙げられ、さらにこれら化合物名のクロロをフルオロ、ブromo、またはヨードに変更した化合物が挙げられる。特にテトラクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ノルマルプロピルトリクロロシラン、パラトリルトリクロロシランが重合活性の点から好ましい。

【0016】

(b) 電子供与性化合物

本発明で固体触媒成分の調整に使用される電子供与性化合物としては、エーテル類（ジエーテル類）、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、有機酸または無機酸の酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与性化合物、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与性化合物を挙げることができる。これらの電子供与性化合物のうち好ましくは有機酸のエステル類またはエーテル類であり、より好ましくはカルボン酸エステル類またはジエーテル類であり、さらに好ましくはカルボン酸エステル類である。

【 0 0 1 7 】

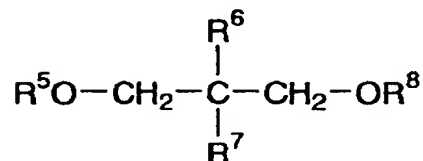
カルボン酸エステル類の例としては、モノおよび多価のカルボン酸エステルが挙げられ、それらの例として飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

これらのカルボン酸エステル類のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステルまたは安息香酸エステル、フタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが好ましく用いられる。特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸エステルであり、最も好ましくはフタル酸ジアルキルエステルである。

【 0 0 1 9 】

ジエーテル類の例として好ましくは、一般式



(但し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に炭素原子数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは脂環式のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子であってもよい。) で表されるジエーテル化合物を挙げることができる。

【0020】

具体例としては、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-3, 7-ジメチルオクチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ヘプチル-2-ペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン等を挙げることができる。

好ましくは、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立にアルキル基であり、さらに好ましくは、 R^6 および R^7 がそれぞれ独立に分岐状または脂環式のアルキル基であり、 R^5 および R^8 がそれぞれ独立に直鎖状アルキル基である上記一般式で表されるジエーテルである。

【0021】

(c) 有機酸ハライド

本発明の固体触媒成分の調整に使用される有機酸ハライドとして好ましくは、モノまたは多価のカルボン酸ハライドが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸ハライド、脂環式カルボン酸ハライド、芳香族カルボン酸ハライドを挙げることができる。具体例としては、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、吉草酸クロライド、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、安息香酸クロライド、トルイル酸クロライド、アニス酸クロライド、コハク酸クロライド、マロン酸クロライド、マレイン酸クロライド、イタコン酸クロライド、フタル酸クロライド等を挙げることができる。

【0022】

これらの有機酸ハライドのうち、安息香酸クロライド、トルイル酸クロライド、フタル酸クロライド等の芳香族カルボン酸クロライドが好ましく、さらに好ましくは芳香族ジカルボン酸ジクロライドであり、特にフタル酸クロライドが好ましく用いられる。

【0023】

(d) Ti-ハロゲン結合を有する化合物

本発明の固体触媒成分の調整に使用されるTi-ハロゲン結合を有する化合物として好ましくは、一般式 $Ti(OR^9)_bX^{4-b}$ （式中、 R^9 は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 X^4 はハロゲン原子を表し、 b は $0 \leq b < 4$ を満足する数を表す。）で表されるチタン化合物である。 R^9 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、tert-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシレル基、ナフチル基等のアリール基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。これらの中で炭素原子数2～18のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基が好ましい。特に炭素原子数2～18の直鎖状アルキル基が好ましい。また、2種以上の異なる OR^9 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

【0024】

X^4 で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例

示できる。この中で、特に塩素原子が好ましい結果を与える。

【0025】

一般式 $Ti(OR^9)_bX_{4-b}$ で表されるチタン化合物の b は、 $0 \leq b < 4$ を満足する数であり、好ましくは $0 \leq b \leq 2$ を満足する数であり、特に好ましくは、 $b = 0$ である。

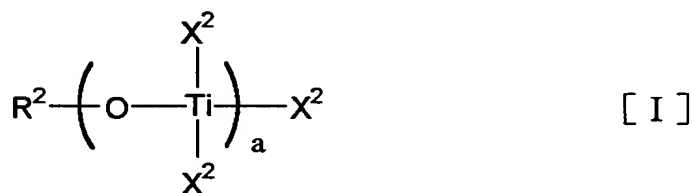
【0026】

具体的には、一般式 $Ti(OR^9)_bX_{4-b}$ で表されるチタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン等のテトラハロゲン化チタン、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、エトキシチタントリブromide等のトリハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジブromide等のジハロゲン化ジアルコキシチタンを挙げることができ、最も好ましくは四塩化チタンである

【0027】

(e) 固体生成物

本発明において使用する固体生成物 (e) は、 $Si-O$ 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物である。このとき任意成分としてエステル化合物 (④) を共存させることも可能である。

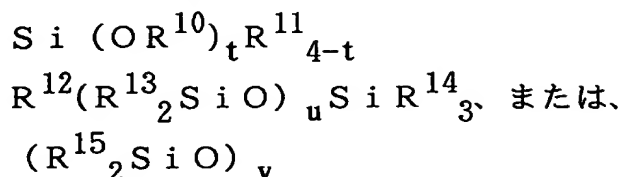


(式中、 a は 1 ~ 20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【0028】

$Si-O$ 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) として好ましくは、下記の一般

式で表わされるものが挙げられる。



ここに R^{10} は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基または水素原子を表す。 t は $0 < t \leq 4$ を満足する数を表し、 u は1～1000の整数を表し、 v は2～1000の整数を表す。

【0029】

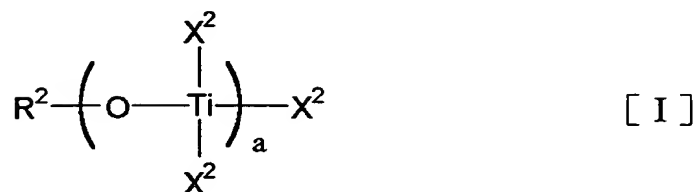
かかる有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、ジ-*i*so-プロポキシ-ジ-*i*so-プロピルシラン、テトラプロポキシシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、テトラブトキシシラン、ジブトキシジブチルシラン、ジシクロペントキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、シクロヘキシロキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、テトラフェノキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、ヘキサメチルジシロヘキサン、ヘキサエチルジシロヘキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン等を例示することができる。

【0030】

これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは一般式 $\text{Si}(\text{OR}^{10})_t \text{R}^{11}_{4-t}$ で表わされるアルコキシシラン化合物であり、その場合 t は好ましくは $1 \leq t \leq 4$ を満足する数であり、特に $t = 4$ のテトラアルコキシシランが好ましく、最も好ましくはテトラエトキシシランである。

【 0 0 3 1 】

チタン化合物 (②) は下記一般式 [I] で表されるチタン化合物である。



(式中、 a は 1 ～ 2 0 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【 0 0 3 2 】

R^2 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i s o* - プロピル基、ブチル基、*i s o* - ブチル基、アミル基、*i s o* - アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。

これらの基のうち炭素原子数 2 ～ 1 8 のアルキル基または炭素原子数 6 ～ 1 8 のアリール基が好ましい。特に炭素原子数 2 ～ 1 8 の直鎖状アルキル基が好ましい。

【 0 0 3 3 】

X^2 におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。特に塩素原子が好ましい。 X^2 における炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素オキシ基は、 R^2 と同様の炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基を有する炭化水素オキシ基である。 X^2 として特に好ましくは、炭素原子数 2 ～ 1 8 の直鎖状アルキル基を有するアルコキシ基が好ましい。

【 0 0 3 4 】

上記一般式 [I] で表されるチタン化合物における a は、1 ～ 2 0 の数を表し、好ましくは $1 \leq a \leq 5$ を満足する数である。

【 0 0 3 5 】

a が 2 以上であるチタン化合物の具体例を挙げると、テトライソプロピルポリチタネート (a = 2 ~ 1 0 の範囲の混合物)、テトラ-n-ブチルポリチタネート (a = 2 ~ 1 0 の範囲の混合物)、テトラ-n-ヘキシルポリチタネート (a = 2 ~ 1 0 の範囲の混合物)、テトラ-n-オクチルポリチタネート (a = 2 ~ 1 0 の範囲の混合物) が挙げられる。また、テトラアルコキシチタンに少量の水を反応して得られるテトラアルコキシチタンの縮合物を挙げることもできる。

【 0 0 3 6 】

チタン化合物 (②) としてより好ましくは、一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ (式中、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を、 X^3 はハロゲン原子を、q は $0 < q \leq 4$ を満足する数を表わす。) で表わされるチタン化合物である。

【 0 0 3 7 】

一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ で表わされるチタン化合物の q の値としては $0 < q \leq 4$ を満足する数であり、好ましくは $2 \leq q \leq 4$ を満足する数であり、特に好ましくは $q = 4$ である。

【 0 0 3 8 】

一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ で表わされるチタン化合物の合成方法としては公知の方法が使用できる。例えば $Ti(OR^2)_4$ と TiX^3_4 とを所定の割合で反応させる方法、あるいは TiX^3_4 と対応するアルコール類 (例えば R^2OH) 等を所定量反応させる方法が使用できる。

【 0 0 3 9 】

チタン化合物 (②) として、上記一般式 [I] で表されるチタン化合物における a が 2 または 4 であるチタン化合物を用いることが、重合活性の観点からより好ましい。

重合活性の間点からさらに好ましくはテトラ-n-ブチルポリチタネートであり、特にテトラ-n-ブチルチタニウムダイマーまたはテトラ-n-ブチルチタニウムテトラマーが好ましく用いられる。

【 0 0 4 0 】

有機マグネシウム化合物 (③) としては、マグネシウム-炭素の結合を有する任意の型の有機マグネシウム化合物を使用することができる。特に一般式 $R^{16}M$

gX^5 (式中、 Mg はマグネシウム原子を、 R^{16} は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を、 X^5 はハロゲン原子を表わす。) で表わされるグリニャール化合物または一般式 $R^{17}R^{18}Mg$ (式中、 Mg はマグネシウム原子を、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表わす。) で表わされるジハイドロカルビルマグネシウムが好適に使用される。ここで R^{17} と R^{18} は同一でも異なってもよい。 $R^{16} \sim R^{18}$ の具体例としてはそれぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*so-プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*i*so-アミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等の炭素原子数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラキル基、アルケニル基が挙げられる。特に $R^{16}MgX^5$ で表されるグリニャール化合物をエーテル溶液で使用することが触媒性能の点から好ましい。

【0041】

上記の有機マグネシウム化合物と、炭化水素に該有機マグネシウム化合物を可溶化する有機金属との炭化水素可溶性錯体を使用することもできる。有機金属化合物の例としては、 Li 、 Be 、 B 、 Al または Zn の化合物が挙げられる。

【0042】

エステル化合物 (④) としては、モノまたは多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

これらのエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステルまたはフタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが好ましく、特にフタル酸のジアルキルエステルが好ましく用いられる。

【 0 0 4 4 】

固体生成物 (e) は、有機ケイ素化合物 (①) の存在下、あるいは有機ケイ素化合物 (①) およびエステル化合物 (④) の存在下、チタン化合物 (②) を有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる。

【 0 0 4 5 】

チタン化合物 (②)、有機ケイ素化合物 (①) およびエステル化合物 (④) は適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。

かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

還元反応温度は、通常 $-50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-25 \sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。

反応時間は特に制限はないが、通常 30 分～6 時間程度である。その後、さらに $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で後反応を行ってもよい。

【 0 0 4 7 】

また還元反応の際に、無機酸化物、有機ポリマー等の多孔質担体を共存させ、固体生成物を多孔質担体に含浸させることも可能である。用いられる多孔質担体としては、公知のものでよい。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 等に代表される多孔質無機酸化物、あるいはポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、スチレンーエチレングリコールージメタクリル酸メチル共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、アクリル酸メチルージビ

ニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルージビニルベンゼン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の有機多孔質ポリマー等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは有機多孔質ポリマーが用いられ、中でもスチレンージビニルベンゼン共重合体、またはアクリロニトリルージビニルベンゼン共重合体が特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

多孔質担体は、細孔半径 $200 \sim 2000 \text{ \AA}$ における細孔容量が好ましくは 0.3 cc/g 以上、より好ましくは 0.4 cc/g 以上であり、かつ該範囲の細孔容量は、細孔半径 $35 \sim 75000 \text{ \AA}$ における細孔容量の好ましくは 35% 以上、より好ましくは 40% 以上である。多孔質担体の細孔容量が小さいと触媒成分を有効に固定化することができないことがあり、好ましくない。また、多孔質担体の細孔容量が 0.3 cc/g 以上であっても、それが $200 \sim 2000 \text{ \AA}$ の細孔半径に十分存在するものでなければ触媒成分を有効に固定化することができない場合があり、好ましくない。

【 0 0 4 9 】

有機ケイ素化合物 (①) の使用量は、チタン化合物 (②) 中のチタン原子に対するケイ素原子の原子比で、通常 $\text{Si} / \text{Ti} = 1 \sim 500$ 、好ましくは、 $1 \sim 300$ 、特に好ましくは $3 \sim 100$ の範囲である。

また、任意成分のエステル化合物 (④) の使用量は、チタン化合物 (②) のチタン原子に対するエステル化合物のモル比で、通常エステル化合物 / $\text{Ti} = 0.5 \sim 100$ 、好ましくは $1 \sim 60$ 、特に好ましくは $2 \sim 30$ の範囲である。

さらに、有機マグネシウム化合物 (③) の使用量は、チタン原子とケイ素原子の和とマグネシウム原子の原子比で通常 $(\text{Ti} + \text{Si}) / \text{Mg} = 0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.2 \sim 5.0$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 2.0$ の範囲である。

また、固体触媒成分 (A) において Mg / Ti のモル比の値が $1 \sim 51$ 、好ましくは $2 \sim 31$ 、特に好ましくは $4 \sim 26$ の範囲になるようにチタン化合物 (②)、有機ケイ素化合物 (①)、有機マグネシウム化合物 (③) の使用量を決定してもよい。

【 0 0 5 0 】

還元反応で得られた固体生成物は通常、固液分離し、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行う。

このようにして得られた固体生成物（e）は三価のチタン原子、マグネシウム原子およびヒドロカルビルオキシ基を含有し、一般に非晶性もしくは極めて弱い結晶性を示す。触媒性能の点から、特に非晶性の構造が好ましい。

【 0 0 5 1 】

（A）固体触媒成分の調整

本発明の α -オレフィン重合用固体触媒成分（A）は、前記の固体生成物（e）と、第14族元素のハロゲン化合物（a）と、電子供与性化合物（b）および／または有機酸ハライド（c）と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物（d）とを接触処理して得られる。これらの接触処理は通常、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

【 0 0 5 2 】

固体触媒成分を得る接触処理の具体的な方法としては、

- ・（e）と（b）および／または（c）とを接触処理した後、（a）と接触処理し、さらに（d）と接触処理する方法、
- ・（e）と（b）および／または（c）とを接触処理した後、（d）と接触処理し、次いで（a）と接触処理し、さらに（d）と接触処理する方法、
- ・（e）と、（b）および／または（c）と（a）との混合物とを、接触処理した後、（d）と接触処理する方法、
- ・（e）と、（b）および／または（c）と（a）との混合物とを、接触処理した後、（a）と接触処理し、さらに（d）と接触処理する方法、
- ・（e）と、（b）および／または（c）と（a）との混合物とを、接触処理した後、（d）と接触処理し、さらに（a）と接触処理する方法、
- ・（e）と、（b）および／または（c）と（d）との混合物とを、接触処理した後、（a）と接触処理し、さらに（d）と接触処理する方法、
- ・（e）と、（b）および／または（c）と（d）との混合物とを、接触処理した後、（d）と接触処理し、さらに（a）と接触処理する方法、

- ・ (e) と、(b) および／または (c) と (d) との混合物とを、接触処理した後、(d) と接触処理し、次いで (a) と接触処理し、さらに (d) と接触処理する方法、

- ・ (e) と (a) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と接触処理し、さらに (d) と接触処理する方法、

- ・ (e) と (d) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と接触処理し、さらに (a) と接触処理する方法、

- ・ (e) と (a) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と接触処理し、さらに (d) と接触処理し、次いで (a) と接触処理する方法、

- ・ (e) と (d) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と接触処理し、さらに (a) と接触処理し、次いで (d) と接触処理する方法、

- ・ (e) と (a) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と (d) との混合物と接触処理する方法、

- ・ (e) と (a) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と (d) との混合物と接触処理し、さらに (d) と接触処理する方法、

- ・ (e) と (d) とを接触処理した後、(b) および／または (c) と (a) との混合物と接触処理し、さらに (d) と接触処理する方法、

等が挙げられ、それぞれの接触処理を数回繰り返すことも可能である。

【 0 0 5 3 】

本発明で使用する固体触媒成分 (A) としては、(e) と (b) とを接触処理して得られた固体成分と、(a) と、(d) とを接触処理して得られる固体生成物、または、(e) と (d) と (c) とを接触処理して得られた固体成分と、(a) と、(b) と、(d) とを接触処理して得られる固体生成物が好ましく、さらに好ましくは、

(e) と (b) とを接触処理した後、(a) と接触処理し、さらに (d) と接触処理して得られる固体生成物、

(e) と (b) とを接触処理した後、(d) と接触処理し、次いで (a) と接触処理し、さらに (d) と接触処理して得られる固体生成物、

(e) と (d) と (c) とを接触処理した後、(a) と接触処理し、さらに (d

）と接触処理して得られる固体生成物、または
（e）と（c）と（d）とを接触処理した後、（d）と接触処理し、次いで（a）と接触処理し、さらに（d）と接触処理して得られる固体生成物である。

【 0 0 5 4 】

接触処理は、スラリー法やボールミルなどによる機械的粉碎手段など各成分を接触させうる公知のいかなる方法によっても行なうことができるが、機械的粉碎を行なうと固体触媒成分に微粉が多量に発生し、粒度分布が広くなる場合があり、工業的観点から好ましくない。よって、希釈剤の存在下で両者を接触させるのが好ましい。

【 0 0 5 5 】

また、処理後は、そのまま次の処理を行うことができるが、余剰物を除去するため、希釈剤により任意の回数の洗浄操作を行うのが好ましい。

【 0 0 5 6 】

希釈剤としては、処理対象成分に対して不活性であることが好ましく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環式炭化水素、1, 2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用できる。

希釈剤の使用量は、一段階の接触処理につき、固体生成物（e）1 g 当たり通常0. 1 ml ～ 1 0 0 0 ml である。好ましくは1 g 当たり1 ml ～ 1 0 0 ml である。

【 0 0 5 7 】

処理および／または洗浄温度は通常－5 0 ～ 1 5 0 ℃であるが、好ましくは0 ～ 1 4 0 ℃であり、さらに好ましくは6 0 ～ 1 3 5 ℃である。

処理時間は特に制限はないが、好ましくは0. 5 ～ 8 時間であり、さらに好ましくは1 ～ 6 時間である。洗浄時間は特に限定されないが、好ましくは1 ～ 1 2 0 分であり、さらに好ましくは2 ～ 6 0 分である。

【 0 0 5 8 】

第1 4 族元素のハロゲン化合物（a）の使用量は、固体生成物（e）1 g に対

し、通常0.1～1000ミリモル、好ましくは0.3～500ミリモル、さらに好ましくは0.5～300ミリモルである。

また、第14族元素のハロゲン化合物(a)の使用に際しては、電子供与性化合物(b)を共に用いることが好ましい。その場合の電子供与性化合物(b)1モルに対する第14族元素のハロゲン化合物(a)の使用量は、通常0.01～100モル、好ましくは0.05～50モル、さらに好ましくは0.1～10モルである。

【0059】

電子供与性化合物(b)の使用量は固体生成物(e)中のチタン原子1モル当たり通常0.1～50モル、好ましくは0.3～30モル、さらに好ましくは0.5～20モルである。

【0060】

有機酸ハライド(c)の使用量は、固体生成物(e)中のチタン原子1モル当たり通常1～500モル、好ましくは3～200モル、さらに好ましくは5～100モルである。また、固体生成物(e)中のマグネシウム原子1モル当たりの有機酸ハライド(c)の使用量は、通常0.01～1.0モル、好ましくは0.03～0.5モルである。

(b)や(c)の使用量が過度に多い場合には粒子の崩壊が起こることがある。

【0061】

Ti-ハロゲン結合を有する化合物(d)の使用量は、固体生成物(e)に含有されるチタン原子1モルに対し、通常10～10000モル、好ましくは30～5000モル、さらに好ましくは100～3000モルである。

また、Ti-ハロゲン結合を有する化合物の使用に際しては、電子供与性化合物(b)を共に用いることが好ましい。その場合の電子供与性化合物(b)1モルに対するTi-ハロゲン結合を有する化合物(d)の使用量は、通常1～100モル、好ましくは1.5～75モル、さらに好ましくは2～50モルである。

【0062】

なお、それぞれの化合物を複数の回数にわたって使用して接触処理をする場合

には、以上に述べた各化合物の使用量は一回ごとの使用量を表す。

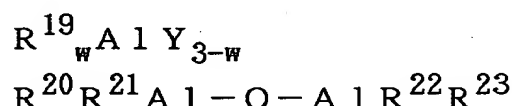
【 0 0 6 3 】

上記方法で得られた固体触媒成分は通常、固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄したのち重合に用いる。固液分離後、多量のモノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒またはトルエン等の芳香族炭化水素溶媒で、50～120℃の温度で1回以上洗浄し更にヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒で数回洗浄を繰り返したのち、重合に用いるのが触媒活性、立体規則性重合能の点で好ましい。

【 0 0 6 4 】

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明で使用する有機アルミニウム化合物は、少なくとも分子内に一個のAl-炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は炭素原子数1～20の炭化水素基を、Yはハロゲン原子、水素原子またはアルコキシ基を表し、wは $2 \leq w \leq 3$ を満足する数である。)

かかる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドとの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドとの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

【 0 0 6 5 】

これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドとの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、とりわけトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドのと混合

物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

【0066】

(C) 電子供与性化合物

本発明において重合時に用いる電子供与性化合物 (C) としては、エーテル類 (ジエーテル類)、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、有機酸または無機酸の酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与性化合物、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与性化合物を挙げることができる。これらの電子供与性化合物のうち、好ましくは無機酸のエステル類またはジエーテル類であり、より好ましくは一般式 $R^3_r Si (OR^4)_{4-r}$ (式中、 R^3 は炭素原子数 1~20 の炭化水素基または水素原子を表し、 R^4 は炭素原子数 1~20 の炭化水素基を表し、 r は $0 \leq r < 4$ を満足する数を表す。全ての R^3 および全ての R^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表されるアルコキシケイ素化合物が用いられ、特に好ましくは一般式 $R^{24}R^{25}Si (OR^{26})_2$ で表されるアルコキシケイ素化合物が用いられる。ここで式中、 R^{24} は Si に隣接する炭素原子が 2 級もしくは 3 級である炭素原子数 3~20 の炭化水素基であり、具体的には、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基等の分岐鎖状アルキル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。また式中、 R^{25} は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。さらに式中、 R^{26} は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数 1~5 の炭化水素基である。

【0067】

このような電子供与性化合物 (C) として用いられるアルコキシケイ素化合物

の具体例としては、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-ブチルジメトキシシラン、tert-アミルメチルジメトキシシラン、tert-アミルエチルジメトキシシラン、tert-アミルn-プロピルジメトキシシラン、tert-アミル-n-ブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、シクロブチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロブチルイソブチルジメトキシシラン、シクロブチル-tert-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-tert-ブチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-tert-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルイソプロピルジメトキシシラン、フェニルイソブチルジメトキシシラン、フェニル-tert-ブチルジメトキシシラン、フェニルシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、tert-ブチルメチルジエトキシシラン、tert-ブチルエチルジエトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジエトキシシラン、tert-ブチル-n-ブチルジエトキシシラン、tert-アミルメチルジエトキシシラン、tert-アミルエチルジエトキシシラン、tert-アミル-n-プロピルジエトキシシラン、tert-アミル-n-ブチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、2-ノ

ルボルナンメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0068】

〔オレフィンの重合〕

本発明で使用する α -オレフィンとは、炭素原子数3以上の α -オレフィンであり、かかる α -オレフィンの具体例としてはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、などの直鎖状モノオレフィン類、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、などの分岐モノオレフィン類、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは1種類を用いてもよいし、あるいは、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの α -オレフィンのうちでは、プロピレンまたはブテン-1を用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンまたはブテン-1を主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが好ましく、プロピレンを用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンを主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが特に好ましい。また、本発明における共重合に際しては、エチレンおよび上記の α -オレフィンから選ばれる2種類または、それ以上の種類のオレフィンを混合して用いることができる。さらに、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を共重合に用いることも可能である。そして、重合を2段以上にして行うヘテロブロック共重合も容易に行うことができる。

【0069】

本発明の触媒は、前記の固体触媒成分(A)、有機アルミニウム(B)、および電子供与性化合物(C)を接触させてなる α -オレフィン重合用触媒である。ここでいう接触とは、触媒成分(A)～(C)が接触し、触媒が形成されるならどのような手段によってもよく、あらかじめ溶媒で希釈してもしくは希釈せずに成分(A)～(C)を混合して接触させる方法や、別々に重合槽に供給して重合槽の中で接触させる方法等を採用できる。

各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給することが好ましい。各触媒成分は、いずれか2者を予め接触させて供給しても良い。

【 0 0 7 0 】

本発明においては、前記の触媒存在下にオレフィンの重合を行うことが可能であるが、このような重合（本重合）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

【 0 0 7 1 】

予備重合は通常、固体触媒成分（A）および有機アルミニウム化合物（B）の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化するに際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

【 0 0 7 2 】

予備重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子1モル当たり、通常0.5～700モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、0.8～500モルが好ましく、1～200モルが特に好ましい。

【 0 0 7 3 】

また、予備重合されるオレフィンの量は、固体触媒成分1g当たり通常0.01～1000g、好ましくは0.05～500g、特に好ましくは0.1～200gである。

【 0 0 7 4 】

予備重合を行う際のスラリー濃度は、1～500g－固体触媒成分／リットル－溶媒が好ましく、特に3～300g－固体触媒成分／リットル－溶媒が好ましい。予備重合温度は、－20～100℃が好ましく、特に0～80℃が好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧は、0.01～20kg/cm²が好ましく、特に0.1～10kg/cm²が好ましいが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンについては、この限りではない。さらに、予備重合時間に特に制限はないが、通常2分から15時間が好適である。

【 0 0 7 5 】

予備重合を実施する際、固体触媒成分（A）、有機アルミニウム化合物（B）、オレフィンを供給する方法としては、固体触媒成分（A）と有機アルミニウム化合物（B）を接触させておいた後オレフィンを供給する方法、固体触媒成分（A）とオレフィンを接触させておいた後有機アルミニウム化合物（B）を供給する方法などのいずれの方法を用いても良い。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次オレフィンを供給する方法、或いは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、得られる重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【 0 0 7 6 】

さらに、有機アルミニウム化合物（B）の存在下、固体触媒成分（A）を少量のオレフィンで予備重合するに際し、必要に応じて電子供与性化合物（C）を共存させても良い。使用される電子供与性化合物は、上記の電子供与性化合物（C）の一部または、全部である。その使用量は、固体触媒成分（A）中に含まれるチタン原子1モルに対し、通常0.01～400モル、好ましくは0.02～200モル、特に好ましくは、0.03～100モルであり、有機アルミニウム化合物（B）に対し、通常0.003～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～2モルである。

【 0 0 7 7 】

予備重合の際の電子供与性化合物（C）の供給方法に特に制限なく、有機アルミニウム化合物（A）と別個に供給しても良いし、予め接触させて供給しても良い。また、予備重合で使用されるオレフィンは、本重合で使用されるオレフィンと同一であっても異なっても良い。

【 0 0 7 8 】

上記のように予備重合を行った後、あるいは、予備重合を行うことなく、前述の固体触媒成分（A）、有機アルミニウム化合物（B）および電子供与性化合物（C）からなる α -オレフィン重合用触媒の存在下に、 α -オレフィンの本重合を行うことができる。

【 0 0 7 9 】

本重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は通常、固体触媒成分（A）中のチタン原子1モル当たり、1～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に5～600モルの範囲が好ましい。

【0080】

また、本重合時に使用される電子供与性化合物（C）は、固体触媒成分（A）中に含まれるチタン原子1モルに対し、通常0.1～2000モル、好ましくは0.3～1000モル、特に好ましくは、0.5～800モルであり、有機アルミニウム化合物に対し、通常0.001～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～1モルである。

【0081】

本重合は、通常－30～300℃までにわたって実施することができるが、20～180℃が好ましい。重合圧力に関しては特に制限は無いが、工業的かつ経済的であるという点で、一般に、常圧～100kg/cm²、好ましくは2～50kg/cm²程度の圧力が採用される。重合形式としては、バッチ式、連続式いずれでも可能である。また、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの如き不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合もしくは溶液重合、重合温度において液状のオレフィンを媒体としたバルク重合または気相重合も可能である。

【0082】

本重合時には重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0083】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例によって特に限定をうけるものではない。なお実施例中、重合体の各種物性の評価方法は、次のとおりである。

【0084】

（1）20℃キシレン可溶部（以下CXSと略す）：1gの重合体を200mlの沸騰したキシレンに溶解させたのち、50℃まで徐冷し、次いで氷水に浸し攪

拌しながら20℃まで冷却し、20℃で3時間放置したのち、析出した重合体を濾別した。濾液中に残存した重合体の重量百分率をCXS（単位＝％）とした。

CXSの値が小さいほど、ポリプロピレンの立体規則性が高いといえる。

【0085】

(2) 極限粘度（以下 $[\eta]$ と略す）：テトラリン溶媒、135℃で測定した。

【0086】

(3) 嵩密度：JIS K-6721-1966に準拠して測定した。

【0087】

(4) 組成分析についてはそれぞれ次のように実施した。チタン原子含有量は、固体成分を希硫酸で分解後、過剰の過酸化水素水を加え、410nmの特性吸収を日立製ダブルビーム分光光度計U-2001型を用いて測定し、検量線により求めた。アルコキシ基含有量は、固体成分を水で分解後、ガスクロマトグラフィー内部標準法を用いて対応するアルコール量を測定することで求めた。カルボン酸エステル含有量は、固体成分を水で分解後、飽和炭化水素溶媒で可溶成分を抽出し、ガスクロマトグラフィー内部標準法で求めた。

【0088】

実施例1

(1) 固体生成物(e)の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた500mlのフラスコを窒素で置換した後、ヘキサン270ml、テトラブトキシチタン7.5ml（22ミリモル）、フタル酸ジイソブチル2.5ml（9.3ミリモル）およびテトラエトキシシラン74ml（329ミリモル）を投入し、均一溶液とした。次に、n-ブチルマグネシウムクロライドのジ-n-ブチルエーテル溶液（有機合成薬品社製、n-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml）172mlを、フラスコ内の温度を5℃に保ちながら、滴下ロートから3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、5℃で30分攪拌した後、35℃でさらに1.5時間攪拌した。その後、室温へ冷却したのち固液分離し、トルエン200mlで3回洗浄を繰り返した後、トルエン200mlを加えた。

この固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固

体生成物中にはチタン原子が1.87重量%、フタル酸エステルが0.21重量%、エトキシ基が36.0重量%、ブトキシ基が3.09重量%含有されていた。またスラリー濃度は0.155 g/mlであった。

【0089】

(2) 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100 mlのフラスコを窒素で置換したのち、上記(1)で得られた固体生成物スラリーを52.7 ml投入し、上澄み液6.2 mlを抜き取り、105℃で1時間攪拌した。95℃へ冷却した後、フタル酸ジイソブチル6.8 ml (25.4 ミリモル)を加え、95℃で30分間接触処理を行った。その後、同温度で固液分離し、室温でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン10 mlを加え、ブチルエーテル0.8 ml (4.73 ミリモル)、フタル酸ジイソブチル0.45 ml (1.68 ミリモル)、および四塩化チタン16 ml (0.146 モル)の混合物を加え、105℃で3時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。

次に、トルエン10 ml、ブチルエーテル0.8 ml (4.73 ミリモル)とフェニルトリクロロシラン9.6 ml (0.0597 モル)の混合物を加え、105℃で1時間接触処理を行った。その終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。

次いで、トルエン10 ml、ブチルエーテル0.8 ml (4.73 ミリモル)と四塩化チタン8 ml (0.0728 モル)の混合物を加え、105℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40 mlで3回洗浄を行ったのち、室温でヘキサン40 mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分6.13 gを得た。

固体触媒成分中には、チタン原子が1.38重量%、フタル酸エステルが12.8重量%、エトキシ基が0.31重量%、ブトキシ基が0.07重量%含まれていた。

【0090】

(3) プロピレンの重合

3 リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、(B) 成分としてトリエチルアルミニウム 2.6 ミリモル、(C) 成分としてシクロヘキシルエチルジメトキシシラン 0.26 ミリモルおよび(A) 成分として上記(2)で合成した固体触媒成分 7.6 mg を仕込み、 0.33 kg/cm^2 の分圧に相当する水素を加えた。次いで 780 g の液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を 80℃ に昇温し、80℃ で 1 時間重合を行った。重合終了後未反応モノマーをパージした。生成した重合体を 60℃ で 2 時間減圧乾燥し、228 g のポリプロピレンパウダーを得た。

従って、固体触媒成分 1 g 当たりのポリプロピレンの収量 (以下、 PP/cat と略す) は、 $\text{PP/cat} = 30,000 \text{ (g/g)}$ であった。また、全重合体収量に占める 20℃ キシレンに可溶な成分の割合は $\text{CXS} = 0.54 \text{ (wt\%)}$ 、重合体の極限粘度は $[\eta] = 1.99 \text{ (dl/g)}$ 、嵩密度は 0.305 (g/ml) であった。

【0091】

実施例 2

(1) 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた 100 ml のフラスコを窒素で置換したのち、実施例 1 (1) で得られた固体生成物スラリーを 52.7 ml 投入し、上澄み液 6.2 ml を抜き取り、105℃ で 1 時間攪拌した。95℃ へ冷却した後、フタル酸ジイソブチル 6.8 ml (25.4 ミリモル) を加え、95℃ で 30 分間接触処理を行った。その後、同温度で固液分離し、室温でトルエン 40 ml で 2 回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン 10 ml を加え、ブチルエーテル 0.8 ml (4.73 ミリモル)、フタル酸ジイソブチル 0.45 ml (1.68 ミリモル)、および四塩化チタン 16 ml (0.146 モル) の混合物を加え、105℃ で 3 時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 40 ml で 2 回洗浄を行った。

次に、トルエン 10 ml、ブチルエーテル 0.8 ml (4.73 ミリモル) と

四塩化チタン 8 m l (0 . 0 7 2 8 モル) の混合物を加え、1 0 5 ° C で 1 時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 4 0 m l で 2 回洗浄を行った。

次いで、トルエン 1 0 m l 、ブチルエーテル 0 . 8 m l (4 . 7 3 ミリモル) とフェニルトリクロロシラン 9 . 6 m l (0 . 0 5 9 7 モル) の混合物を加え、1 0 5 ° C で 1 時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン 4 0 m l で 3 回洗浄を行ったのち、室温でヘキサン 4 0 m l で 3 回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分 6 . 0 0 g を得た。

固体触媒成分中には、チタン原子が 0 . 8 1 重量 % 、フタル酸エステルが 1 2 . 9 重量 % 、エトキシ基が 0 . 3 8 重量 % 、ブトキシ基が 0 . 0 7 重量 % 含まれていた。

【 0 0 9 2 】

(2) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (1) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 1 に示した。

【 0 0 9 3 】

比較例 1

(1) 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた 1 0 0 m l のフラスコを窒素で置換したのち、実施例 1 (1) で得られた固体生成物スラリーを 5 2 . 7 m l 投入し、上澄み液 6 . 2 m l を抜き取り、1 0 5 ° C で 1 時間攪拌した。9 5 ° C へ冷却した後、フタル酸ジイソブチル 6 . 8 m l (2 5 . 4 ミリモル) を加え、9 5 ° C で 3 0 分間接触処理を行った。その後、同温度で固液分離し、室温でトルエン 4 0 m l で 2 回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン 1 0 m l を加え、ブチルエーテル 0 . 8 m l (4 . 7 3 ミリモル) 、フタル酸ジイソブチル 0 . 4 5 m l (1 . 6 8 ミリモル) 、および四塩化チタン 1 6 m l (0 . 1 4 6 モル) の混合物を加え、1 0 5 ° C で 3 時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 4 0 m l で 2 回洗浄を行った。

次に、トルエン10ml、ブチルエーテル0.8ml(4.73ミリモル)と四塩化チタン8ml(0.0728モル)の混合物を加え、105℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで3回洗浄を行ったのち、室温でヘキサン40mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分6.26gを得た。

固体触媒成分中には、チタン原子が1.54重量%、フタル酸エステルが13.4重量%、エトキシ基が0.47重量%、ブトキシ基が0.05重量%含まれていた。

【0094】

(2) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記(1)で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例1(3)と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表1に示した。

【0095】

実施例3

(1) 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100mlのフラスコを窒素で置換したのち、実施例1(1)と同様に操作して得られた固体生成物スラリーを53ml投入し、上澄み液26.5mlを抜き取り、ブチルエーテル0.8ml(4.73ミリモル)と四塩化チタン16ml(0.146モル)の混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド1.6ml(11.1ミリモル:0.20ml/1g固体生成物)を加え、115℃まで昇温しそのまま3時間攪拌した。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン10ml、フタル酸ジイソブチル0.45ml(1.68ミリモル)、ブチルエーテル0.8ml(4.73ミリモル)、および四塩化チタン8ml(0.073モル)の混合物を加え、115℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。

次に、トルエン10ml、ブチルエーテル0.8ml(4.73ミリモル)およびフェニルトリクロロシラン9.6ml(0.0597モル)の混合物を加え

、105℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン10ml、ブチルエーテル0.8ml（4.73ミリモル）および四塩化チタン8ml（0.073モル）の混合物を加え、115℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで3回洗浄を行ったのち、室温でヘキサン40mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分6.74gを得た。

固体触媒成分中には、チタン原子が1.63重量%、フタル酸エステルが7.70重量%、エトキシ基が0.03重量%、ブトキシ基が0.09重量%含まれていた。

【0096】

（2） プロピレンの重合

固体触媒成分として上記（1）で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例1（3）と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表1に示した。

【0097】

実施例4

（1） 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100mlのフラスコを窒素で置換したのち、実施例1（1）と同様に操作して得られた固体生成物スラリーを53ml投入し、上澄み液26.5mlを抜き取り、ブチルエーテル0.8ml（4.73ミリモル）と四塩化チタン16ml（0.146モル）の混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド1.6ml（11.1ミリモル：0.20ml／1g固体生成物）を加え、115℃まで昇温しそのまま3時間攪拌した。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン10ml、フタル酸ジイソブチル0.45ml（1.68ミリモル）、ブチルエーテル0.8ml（4.73ミリモル）、およびフェニルトリクロロシラン9.6ml（0.0597モル）の混合物を加え、115℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。

次に、トルエン 1 0 m l、ブチルエーテル 0. 8 m l (4. 7 3 ミリモル) および四塩化チタン 8 m l (0. 0 7 3 モル) の混合物を加え、1 0 5℃で 1 時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン 4 0 m l で 2 回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン 1 0 m l、ブチルエーテル 0. 8 m l (4. 7 3 ミリモル) および四塩化チタン 8 m l (0. 0 7 3 モル) の混合物を加え、1 1 5℃で 1 時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン 4 0 m l で 3 回洗浄を行ったのち、室温でヘキサン 4 0 m l で 3 回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分 6. 8 0 g を得た。

固体触媒成分中には、チタン原子が 1. 7 2 重量%、フタル酸エステルが 8. 5 2 重量%、エトキシ基が 0. 0 2 重量%、ブトキシ基が 0. 0 7 重量%含まれていた。

【0 0 9 8】

(2) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (1) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 1 に示した。

【0 0 9 9】

比較例 2

(1) 固体触媒成分の合成

実施例 4 (1) において、フェニルトリクロロシラン 9. 6 m l のかわりに四塩化チタン 8 m l を使用した以外は実施例 4 (1) と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が 2. 0 0 重量%、フタル酸エステルが 9. 2 6 重量%、エトキシ基が 0. 0 4 重量%、ブトキシ基が 0. 1 6 重量%含まれていた。

【0 1 0 0】

(2) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (1) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 1 に示した。

【 0 1 0 1 】

実施例 5

(1) 固体生成物 (e) の合成

実施例 1 (1) において、フタル酸ジイソブチルの量を 5.0 ml (18.7 ミリモル) に変更した以外は実施例 1 (1) と同様に操作して固体生成物の合成を行った。

固体生成物中にはチタン原子が 1.78 重量%、フタル酸エステルが 0.26 重量%、エトキシ基が 36.1 重量%、ブトキシ基が 2.94 重量%含有されていた。またスラリー濃度は 0.148 g/ml であった。

【 0 1 0 2 】

(2) 固体触媒成分の合成

実施例 3 (1) において、固体生成物スラリーとして上記 (1) で得られた固体生成物スラリーを用いた以外は実施例 3 (1) と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が 1.47 重量%、フタル酸エステルが 9.33 重量%、エトキシ基が 0.03 重量%、ブトキシ基が 0.10 重量%含まれていた。

【 0 1 0 3 】

(3) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (2) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 1 に示した。

【 0 1 0 4 】

比較例 3

(1) 固体触媒成分の合成

比較例 2 (1) において、固体生成物スラリーとして実施例 5 (1) と同様に操作して得られた固体生成物スラリーを用いた以外は比較例 2 (1) と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が 1.85 重量%、フタル酸エステルが 6.71 重量%、エトキシ基が 0.03 重量%、ブトキシ基が 0.21 重量%含まれ

ていた。

【0105】

(2) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記(1)で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例1(3)と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表1に示した。

【0106】

【表1】

	重合結果			
	重合活性 (g-PP/g-cat)	C X S (wt%)	[η] (dl/g)	嵩密度 (g/ml)
実施例1	30,000	0.54	1.99	0.305
実施例2	20,000	0.44	2.08	0.300
比較例1	26,700	0.61	2.01	0.286
実施例3	50,000	0.37	2.06	0.406
実施例4	46,750	0.32	2.15	0.405
比較例2	48,750	0.52	2.22	0.405
実施例5	37,380	0.36	2.20	0.422
比較例3	52,120	0.52	2.14	0.422

【0107】

実施例6

(1) 固体生成物(e)の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた500mlのフラスコを窒素で置換した後、ヘキサン270ml、テトラブトキシチタンダイマー5.8ml(Ti原子21.9ミリモル)、フタル酸ジイソブチル2.5ml(9.3ミリモル)およびテトラエトキシシラン74ml(329ミリモル)を投入し、均一溶液とした。次に、*n*-ブチルマグネシウムクロライドのジ-*n*-ブチルエーテル溶液(有機合成薬品社製、*n*-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml)172mlを、フラスコ内の温度を5℃に保ちながら、滴下ロートから3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、5℃でさらに30分攪拌した後、35℃でさらに1.5時間攪拌した。その後、固液分離し、トルエン200mlで3回洗浄を繰り返した後、トルエン200mlを加えた。

この固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.64重量%、フタル酸エステルが0.07重量

%、エトキシ基が38.5重量%、ブトキシ基が3.63重量%含有されていた。またスラリー濃度は0.149 g/mlであった。

【0108】

(2) 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100 mlのフラスコを窒素で置換したのち、上記(1)で得られた固体生成物スラリーを51.7 ml投入し、上澄み液25.1 mlを抜き取り、ブチルエーテル0.8 ml (4.73ミリモル)と四塩化チタン16 ml (0.146モル)との混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド1.6 ml (11.1ミリモル: 0.20 ml/1 g 固体生成物)を加え、115℃まで昇温しそのまま3時間攪拌した。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。

次いで、トルエン10 ml、フタル酸ジイソブチル0.45 ml (1.68ミリモル)、ブチルエーテル0.8 ml (4.73ミリモル)、及び四塩化チタン8 ml (0.073モル)の混合物を加え、115℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。

次に、トルエン10 ml、ブチルエーテル0.8 ml (4.73ミリモル)とフェニルトリクロロシラン9.6 ml (0.0597モル)の混合物を加え、105℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。

洗浄後、トルエン10 ml、ブチルエーテル0.8 ml (4.73ミリモル)および四塩化チタン8 ml (0.073モル)の混合物を加え、115℃で1時間接触処理を行った。終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40 mlで3回洗浄を行ったのち、室温でヘキサン40 mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分7.10 gを得た。

固体触媒成分中には、チタン原子が2.00重量%、フタル酸エステルが9.26重量%、エトキシ基が0.04重量%、ブトキシ基が0.16重量%含まれていた。

【0109】

(3) プロピレンの重合

3リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、(B)成分としてトリエチルアルミニウム 2.6ミリモル、(C)成分としてシクロヘキシルエチルジメトキシシラン 0.26ミリモル及び(A)成分として上記(2)で合成した固体触媒成分 5.8mgを仕込み、 0.33 kg/cm^2 の分圧に相当する水素を加えた。次いで780gの液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を80℃に昇温し、80℃で1時間重合を行った。重合終了後未反応モノマーをパージした。生成した重合体を60℃で2時間減圧乾燥し、317gのポリプロピレンパウダーを得た。

従って、固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量(以下、 PP/cat と略す)は、 $\text{PP/cat} = 54,660\text{ (g/g)}$ であった。また、全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶性成分の割合は $\text{CXS} = 0.34\text{ (wt\%)}$ 、重合体の極限粘度は $[\eta] = 2.24\text{ (dl/g)}$ 、嵩密度は 0.411 (g/ml) であった。

【0110】

実施例7

(1) 固体生成物(e)の合成

実施例6(1)において、テトラブトキシチタンダイマーをテトラブトキシチタンテトラマー4.9ml(チタン原子22.1ミリモル)に変更した以外は実施例6(1)と同様に操作して固体生成物の合成を行った。

固体生成物中にはチタン原子が1.40重量%、フタル酸エステルが0.10重量%、エトキシ基が38.5重量%、ブトキシ基が3.42重量%含有されていた。またスラリー濃度は 0.149 g/ml であった。

【0111】

(2) 固体触媒成分の合成

実施例6(2)において、固体生成物スラリーとして上記(1)で得られた固体生成物スラリーを用いた以外は実施例6(2)と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が1.47重量%、フタル酸エステルが5.

1 1 重量%、エトキシ基が 0. 0 4 重量%、ブトキシ基が 0. 0 8 重量%含まれていた。

【 0 1 1 2 】

(3) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (2) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 6 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【 0 1 1 3 】

実施例 8

(1) プロピレンの重合

固体触媒成分として実施例 7 (2) で得られた固体触媒成分を用い、(C) 成分としてシクロヘキシルエチルジメトキシシランの代わりに t - ブチル - n - プロピルジメトキシシランを用いた以外は実施例 6 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【 0 1 1 4 】

実施例 9

(1) プロピレンの重合

固体触媒成分として実施例 7 (2) で得られた固体触媒成分を用い、(C) 成分としてジシクロブチルジメトキシシランを用いた以外は実施例 6 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【 0 1 1 5 】

実施例 1 0

(1) 固体生成物の合成

実施例 6 (1) において、フタル酸ジイソブチルの量を 5. 0 m l (1 8. 7 ミリモル) に変更した以外は実施例 6 (1) と同様に操作して固体生成物の合成を行った。

固体生成物中にはチタン原子が 1. 5 4 重量%、フタル酸エステルが 0. 1 2 重量%、エトキシ基が 3 4. 9 重量%、ブトキシ基が 3. 2 3 重量%含有されていた。またスラリー濃度は 0. 1 4 3 g / m l であった。

【 0 1 1 6 】

(2) 固体触媒成分の合成

実施例 6 (2) において、固体生成物スラリーとして上記 (1) で得られた固体生成物スラリーを用いた以外は実施例 6 (2) と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が 1.50 重量%、フタル酸エステルが 6.30 重量%、エトキシ基が 0.04 重量%、ブトキシ基が 0.08 重量%含まれていた。

【0117】

(3) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (2) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 6 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【0118】

実施例 11

(1) プロピレンの重合

実施例 6 (3) において、固体触媒成分として実施例 10 (2) で得られた固体触媒成分を用い、(C) 成分として *t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシランを用いた以外は実施例 6 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【0119】

実施例 12

(1) 固体生成物の合成

実施例 6 (1) において、フタル酸ジイソブチルの量を 7.5 ml (18.7 ミリモル) に変更した以外は実施例 6 (1) と同様に操作して固体生成物の合成を行った。

固体生成物中にはチタン原子が 1.43 重量%、フタル酸エステルが 0.17 重量%、エトキシ基が 32.7 重量%、ブトキシ基が 2.98 重量%含有されていた。またスラリー濃度は 0.143 g/ml であった。

【0120】

(2) 固体触媒成分の合成

実施例 6 (2) において、固体生成物スラリーとして上記 (1) で得られた固体生成物スラリーを用いた以外は実施例 6 (2) と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が 1. 5 9 重量%、フタル酸エステルが 8. 0 3 重量%、エトキシ基が 0. 0 3 重量%、ブトキシ基が 0. 1 1 重量%含まれていた。

【 0 1 2 1 】

(3) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記 (2) で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 6 (3) と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【 0 1 2 2 】

実施例 1 3

(1) 固体生成物の合成

実施例 7 (1) において、フタル酸ジイソブチルの量を 7. 5 m l (2 8. 0 ミリモル) に変更した以外は実施例 7 (1) と同様に操作して固体生成物の合成を行った。

固体生成物中にはチタン原子が 1. 3 9 重量%、フタル酸エステルが 0. 0 8 重量%、エトキシ基が 3 2. 0 重量%、ブトキシ基が 2. 8 8 重量%含有されていた。またスラリー濃度は 0. 1 4 2 g / m l であった。

【 0 1 2 3 】

(2) 固体触媒成分の合成

実施例 6 (2) において、固体生成物スラリーとして上記 (1) で得られた固体生成物スラリーを用いた以外は実施例 6 (2) と同様に操作して固体触媒成分の合成を行った。

固体触媒成分中には、チタン原子が 1. 4 7 重量%、フタル酸エステルが 7. 3 8 重量%、エトキシ基が 0. 0 3 重量%、ブトキシ基が 0. 1 1 重量%含まれていた。

【 0 1 2 4 】

(3) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記（２）で得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例 6（３）と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果は表 2 に示した。

【 0 1 2 5 】

【表 2】

	重合結果			
	重合活性 (g-PP/g-cat.)	C X S (wt%)	[η] (dl/g)	嵩密度 (g/ml)
実施例 1	54,660	0.34	2.24	0.411
実施例 2	52,170	0.32	2.21	0.436
実施例 3	57,840	0.28	3.26	0.438
実施例 4	53,680	0.23	2.68	0.448
実施例 5	47,560	0.34	2.32	0.417
実施例 6	52,890	0.24	2.96	0.422
実施例 7	52,450	0.34	2.21	0.429
実施例 8	57,930	0.35	2.16	0.417

【 0 1 2 6 】

【発明の効果】

以上に述べたとおり、本発明によれば、重合活性と立体規則性重合能のバランスの良い α -オレフィン重合用触媒が提供され、高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

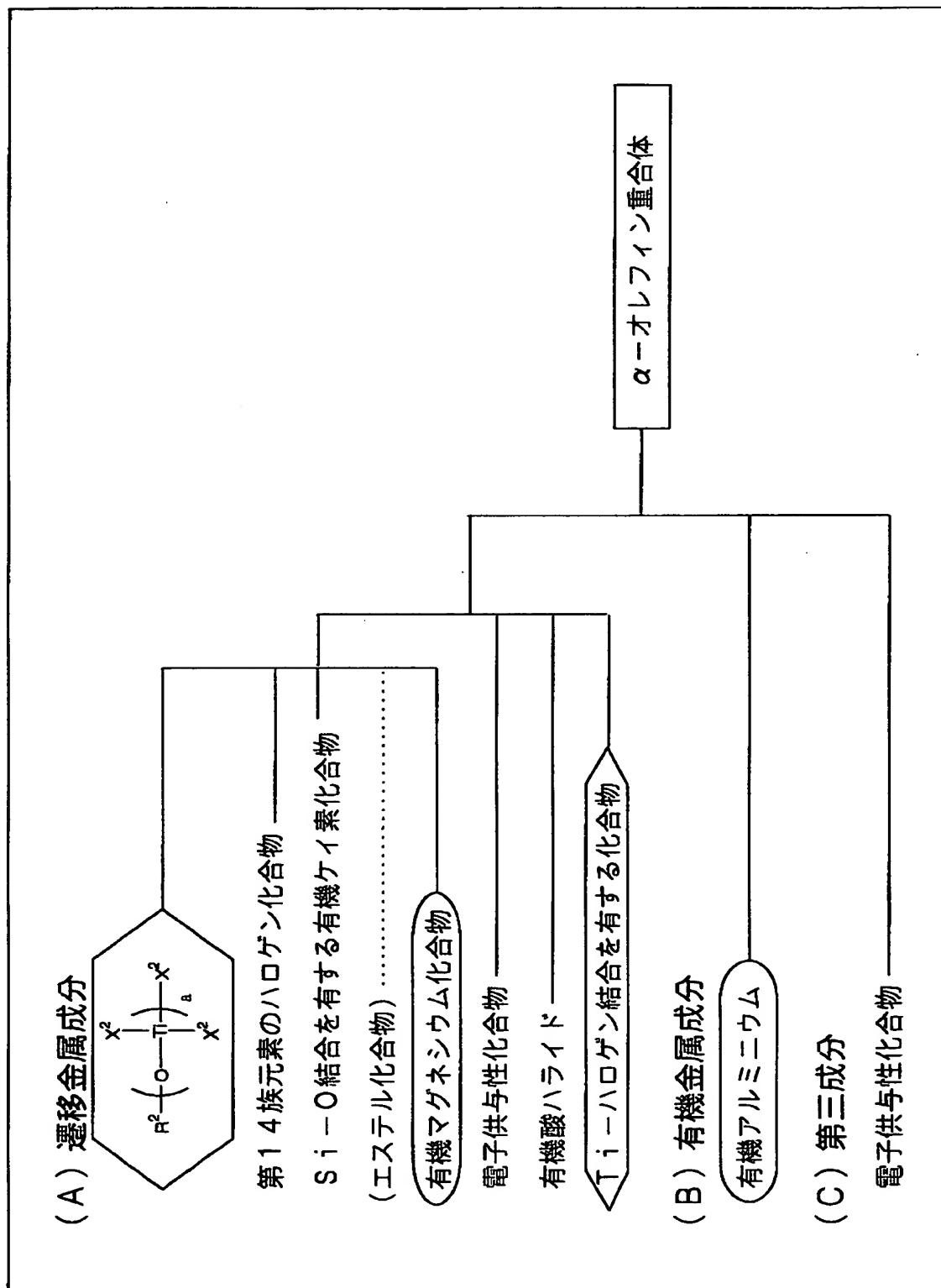
【図 1】

図 1 は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

【書類名】

図面

【図 1】

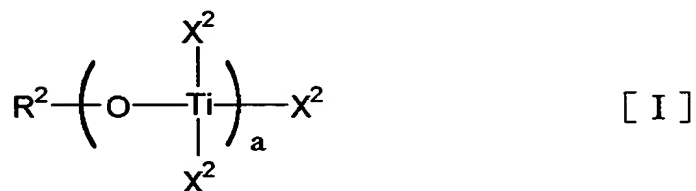


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い重合活性を維持したまま、無定形重合体の除去が不必要となる程充分高い立体規則性重合能を有する α -オレフィン重合用固体触媒成分および α -オレフィン重合用触媒を提供すること、ならびに高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(①)の存在下に、下記一般式[I]で表されるチタン化合物(②)を、有機マグネシウム化合物(③)で還元して得られる固体生成物(e)と、第14族元素のハロゲン化合物(a)と、電子供与性化合物(b)および/または有機酸ハライド(c)と、Ti-ハロゲン結合を有する化合物(d)とを接触処理して得られる α -オレフィン重合用固体触媒成分。固体触媒成分(A)、有機アルミニウム(B)、および電子供与性化合物(C)を用いてなる α -オレフィン重合用触媒、並びに、該 α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを単独重合または共重合する α -オレフィン重合体の製造方法。



(式中、aは1～20の数を表し、 R^2 は炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【選択図】 図1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社